

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-220975

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
C08L 33/00
C08L 33/00
C08L 83/04
G03F 7/028
G03F 7/075
G03H 1/04

(21)Application number : 07-022591

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1995

(72)Inventor : KANO YOSHINORI
YASUIKE MADOKA**(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION OF HOLOGRAM USING THE SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a photosensitive compsn. for hologram recording and hologram recording medium having high sensitivity in a wide wavelength region, chemical stability, excellent resolution, diffraction efficiency and transparency and durability against light, and to provide the production method of hologram using medium.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. for hologram recording consists of a polysiloxane compd. (A), a compd. having polymerizable ethylene-type unsatd. bonds (B), and a photopolym. initiator (C) and has ≥ 0.005 modulation degree of the refractive index when exposed to light to produce a hologram. The hologram recording medium is produced by forming a layer of the photosensitive compsn. for hologram recording on a base body. In the production method of a hologram by using this hologram recording medium, a three-dimensional phase hologram is produced by exposing the hologram recording medium to light for the hologram and then applying light or heat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive constituent for hologram record characterized by consisting of a polysiloxane compound (A), a compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible, and a photopolymerization initiator system (C), and having 0.005 or more refractive-index modulation factors by interference exposure of a laser beam.

[Claim 2] A polysiloxane compound (A) is a liquefied photosensitive constituent for hologram record according to claim 1.

[Claim 3] The photosensitive constituent for hologram record according to claim 1 or 2 whose polysiloxane compound (A) is a compound which has at least one sort of reactant radicals chosen from a hydroxy group, the amino group, an epoxy group, a carboxyl group, and a sulfhydryl group.

[Claim 4] Claim 1 whose compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible is a compound which has an aromatic series ring or a halogen atom in intramolecular thru/or the photosensitive constituent for hologram record of three publications.

[Claim 5] Claim 1 whose compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible is a non-halogen system aliphatic series system compound thru/or the photosensitive constituent for hologram record of three publications.

[Claim 6] The photosensitive constituent for hologram record according to claim 1 or 5 whose compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible is a compound which contains a sulfur atom in intramolecular.

[Claim 7] Claim 1 which furthermore contains a chain transfer agent (D) thru/or the photosensitive constituent for hologram record of six publications.

[Claim 8] The hologram record medium which comes to carry out the stratification of claim 1 thru/or the photosensitive constituent for hologram record material given in seven on a base material.

[Claim 9] The manufacture approach of the hologram characterized by applying light or heat after carrying out hologram exposure of the hologram record medium according to claim 9.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the photosensitive constituent for hologram record and hologram record medium which were brought into the large wavelength field, it is high sensitivity, are chemically stable, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency, and were excellent in lightfastness, and the manufacture approach of a hologram using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since record of a three-dimensions stereoscopic model and playback are possible for a hologram, it is used for the display of covers, such as books and a magazine, POP, etc., the gift, etc. taking advantage of the outstanding design nature and the fanciness effectiveness. Moreover, since detailed information record in a submicron unit is possible, it is applied to the mark for forged prevention of negotiable securities, a credit card, a prepaid card, etc. Since especially a volume phase mold hologram becomes possible [modulating the light which passes the hologram formed by forming the spatial interference fringe from which a refractive index differs into a hologram record medium], the application to the hologram optical element (HOE) represented by the scanner for POS and HUD (HUD) other than a display application is expected.

[0003] From the request to the volume phase mold hologram on such industry, the proposal using a photopolymer of a volume phase mold hologram record ingredient is made until now. For example, after exposing the hologram record medium which consists of a photopolymer to the interference pattern of a radiant ray as the manufacture approach of a hologram using a photopolymer, the method of performing the development by the developer is proposed. For example, it sets to JP,62-22152,B. The sensitized material which combined the polyfunctional monomer and photopolymerization initiator which have two or more ethylene nature unsaturated bonds with the polymer which should turn into support The 1st process exposed to the interference pattern of a radiant ray, the 2nd process which this sensitized material is processed [process] with the 1st solvent, and makes this sensitized material swell, The manufacture approach of the hologram using a photopolymer characterized by coming to provide the 3rd process which it processes [process] with the 2nd scarce solvent of a swelling operation, and makes this sensitized material contract is indicated. Although the hologram which was excellent in points, such as diffraction efficiency, resolution, and environmental capability-proof, can be manufactured if the well-known technique concerned is followed The complicated nature on manufacture of having adopted the wet process process in manufacture of a hologram, or it is inferior to a sensibility property and a sensitization wavelength area property, Moreover, it had a fault, like problems, such as a fall of the transparency by the development unevenness and milkiess resulting from the opening produced at the time of solvent immersion actuation or a crack, arise.

[0004] complicated [in /on the other hand /the production process of a hologram] — it is — it is — the hologram record ingredient using the photopolymer which can manufacture a hologram only by interference exposure as only down stream processing which does not need a complicated wet process process, and its manufacturing method are indicated. For example, in U.S. Pat. No. 3,658,526, the photosensitive layer for hologram record characterized by consisting of an aliphatic series system giant-molecule binder, an aliphatic series system acrylic monomer, and a photopolymerization initiator is proposed. In the technique concerned, since the refractive index of the macromolecule polymer and aliphatic series system acrylic monomer which are used was near,

as a result, the refractive-index modulation factor obtained by hologram exposure had the fault that high diffraction efficiency was not acquired, in 0.001 to 0.003. It sets to U.S. Pat. No. 4,942,112 that the technical problem in the technique concerned should be solved. The thermoplastic polymer of solvent fusibility and the boiling point A liquid ethylene nature monomer 100 degrees C or more, The photopolymerization nature constituent for hologram record and the element for refractive-index images which are characterized by consisting of a solid-state ethylene nature monomer and a photopolymerization initiator Moreover, it sets to U.S. Pat. No. 5,098,803. The thermoplastic polymer, the permutation or the unsubstituted phenyl, the permutation, or unsubstituted naphthyl of solvent fusibility, The boiling point which has a permutation, an unsubstituted heterocycle radical or a chlorine atom, and a bromine atom Or a liquid ethylene nature monomer 100 degrees C or more, And the photopolymerization nature constituent for hologram record and the element for refractive-index images which are characterized by consisting of a photopolymerization initiator are indicated. 0.005 or more high refractive-index modulation factors are actually obtained. Things SPIE "Practical Holography IV", The 1212nd volume, 30 pages (1990) and "J of Imaging Science", the 35th volume, 19 pages, and 25 pages (1991) prove.

[0005] In these photopolymerization nature constituents for hologram record In order to enlarge the refractive-index modulation factor produced in the exposure to the interference pattern of a radiant ray It is characterized by constituting from combination of the ingredient which has the substituent in which either a polymer or a monomer contains a ring or a halogen atom. The thermoplastics of non-aromaticity with an especially low refractive index, The constituent of the so-called monomer orientation mold system which consists of combination with the liquid ethylene nature acrylic monomer which has an aromatic series radical or a halogen atom is used suitably. As a thermoplastic polymer of the non-aromatic series (halogen) nature currently used in the technique concerned A polymethyl methacrylate, polymethacrylic acid ethyl, polyvinyl acetate, The Pori acetic acid /acrylic-acid vinyl, the Pori acetic acid /methacrylic-acid vinyl, hydrolysis mold polyvinyl acetate, Ethylene /vinyl acetate copolymer, saturation and partial saturation polyurethane, a butadiene, an isoprene polymer, and a copolymer, The polyethylene oxide which has the mean molecular weight of 4,000 to 1,000,000, The EOKISHI ghost, N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide which have acrylate or a methacrylate radical, Cellulose acetate, cellulose acetate succinate, cellulose acetate butylate, Are methyl cellulose, ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, and a polyvinyl formal, and in order to enlarge more the refractive-index modulation factor which a refractive index is 1.46 or more and is produced in the exposure to the interference pattern of a radiant ray, the all A smaller binder polymer of a refractive index was desired.

[0006] Usually, a polysiloxane compound can expand the selection width of face of the polymerization nature monomer which can enlarge the refractive-index modulation factor in hologram exposure since the refractive index is small compared with the above mentioned general-purpose thermoplastic polymer. That is, in a well-known technique, although use of the monomer permuted by halogen atoms, such as an aromatic series radical with a big refractive index (aromaticity heterocycle radical) or chlorine, and a bromine, is needed, the use of the comparatively small aliphatic series nature monomer of a refractive index of use of the monomer permuted by halogen atoms, such as an aromatic series radical with a big refractive index (aromaticity heterocycle radical) or chlorine, and a bromine, is also attained from the first by use of a polysiloxane compound.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the photosensitive constituent for hologram record and hologram record medium which were brought into the large wavelength field, it is high sensitivity, are chemically stable, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, playback wavelength repeatability, and transparency, and were excellent in lightfastness, and the simple manufacture approach of a hologram using it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained. Namely, the compound with which this invention has the ethylene nature unsaturated bond in which a polysiloxane compound (A) and a polymerization are possible (B), the photosensitive constituent for hologram record characterized by consisting of a photopolymerization initiator system (C), and having 0.005 or more refractive-index modulation

factors by interference exposure of a laser beam — and It is the photosensitive constituent for hologram record characterized by coming to add a chain transfer agent (D) to this photosensitive constituent for hologram record further. It is the hologram record medium characterized by coming to carry out the stratification of this photosensitive constituent for hologram record on a base material, and after carrying out hologram exposure of this hologram record medium, it is the manufacture approach of the hologram characterized by applying light or heat.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Hereafter, this invention is explained extensively. first, as a polysiloxane compound used by this invention Dimethylpolysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane, a both-ends hydrogen polysiloxane, A methylphenyl polysiloxane, a phenyl hydrogen polysiloxane, A diphenyl polysiloxane, an alkyl denaturation polysiloxane, an amino denaturation polysiloxane, A cull BOKIRU denaturation polysiloxane, an epoxy denaturation polysiloxane, a vinyl group denaturation polysiloxane, an alcoholic denaturation polysiloxane, a polyether denaturation polysiloxane, an alkyl polyether denaturation polysiloxane, a fluorine denaturation polysiloxane, etc. are mentioned. As dimethylpolysiloxane, specifically Toshiba Silicone TSF451, XS69-A1753, SH200, BY 16-140 made from Torre Silicone, etc., As both-ends hydrogen dimethylpolysiloxane, Silaplane FM1111, FM1121, and FM1125 by Chisso Corp., Toshiba Silicone 2606 [XF40-A], XF40-A0153, etc., As methyl hydrogen polysiloxane, Toshiba Silicone TSF484 and TSF483, SH1107, BY 16-805 made from Torre Silicone, etc., As both-ends hydroxy dimethylpolysiloxane Toshiba Silicone YF3800, YF3905, YF3057, YF3807, YF3802 and YF3897, BY 16-801 made from Torre Silicone, BY 16-817, BY 16-873, PRX413, etc., Toshiba Silicone TSF431, TSF433, TSF434, TSF437, TSF4300 and YF3804, SH510, SH550, SH710 made from Torre Silicone, etc., as a methylphenyl polysiloxane As an alkyl denaturation polysiloxane, Toshiba Silicone TSF4421, TSF4422 and TSF4420, XF42-A3160, XF42-A3161, SH203, SH230 and SF8416 made from Torre Silicone, BX16-811F, BY 16-846 etc. as an amino denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF4700, TSF4701, TSF4702, TSF4703, TSF4704, TSF4705 and TSF4706 of Make, XF42-A2645, XF42-A2646, SF8417, BY 16-828 made from Torre Silicone, BY 16-849, BY 16-850, BX 16-859, BX 16-860, BX 16-853, BX16-853B, Silaplane FM3311, FM3321, and FM3325 by Chisso Corp. etc. as a carboxyl denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF4700 and TSF4771, SF8418 made from Torre Silicone, etc. as an epoxy denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF4731 and YF3965 of Make, XF42-A4439, TSF4730 and TSF4732, XF42-A4438, XF42-A5041, TSL9906, TSL9946 and TSL9986, XF42-A2262, XF42-A2263, SF8411, SF8413 and BY 16-839 made from Torre Silicone, BX 16-861, BX 16-862, SF8421EG, BY 16-845, BX 16-863, BX 16-864, BX 16-865, BX 16-866, BY 16-855, BY16-855B, Silaplane FM0511, FM0521, FM0525, FM5511, FM5521, and FM5525 by Chisso Corp. etc. as an alcoholic denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF4750 and TSF4751 of Make, SF8428, SH3771, SH3746 and BY 11-954 made from Torre Silicone, BY 16-036, BY 16-027, BY 16-038, BX 16-018, BY 16-848, BX16-848B, BX 16-001, BX 16-002, BX 16-003, BX 16-004, BY 16-005, BX 16-009, BX 16-010, BX 16-011, BX 16-012, SF8427, Silaplane FM4411 and FM4421 by Chisso Corp., FM4425, FM0411, FM0421, FM0425, etc. as a polyether denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF4440, TSF4425, TSF4426, TSF4452, TSF4460, TSF4441, TSF4453, TSF4480 and TSF4450 of Make, SH3749 and BX 16-033 made from Torre Silicone, SH3748, BX 16-034, BX 16-035, SF8400, SF8410, SF8419, etc. as a higher-fatty-acid denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSF410, TSF411, etc. as a higher-alcohol ester denaturation polysiloxane SF8422 made from Torre Silicone etc. as a vinyl group content polysiloxane Toshiba Silicone XF40-A1987 of Make, TSL9646 and TSL9686, BX 16-867 made from Torre Silicone, BX 16-868, Silaplane FM2231, FM2241, FM2242, FP2231, and FP2241 by Chisso Corp., FP2242 etc. as a fluorine denaturation polysiloxane Toshiba Silicone FQF501, FS1265 made from Torre Silicone, etc. as a mercapto denaturation polysiloxane BX16-838A made from Torre Silicone, BX16-838, etc. as a chloro alkyl denaturation polysiloxane Toshiba Silicone TSL9236 and TSL9276, BX 16-835 made from Torre Silicone, etc. as an acryloyl (meta) denaturation polysiloxane Silaplane FM0711, FM0721, and FM0725 by Chisso Corp. etc. can be illustrated.

[0010] Since the polysiloxane compound of these single strings has a low refractive index, when it can take a large refractive-index difference with the compound which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible and hologram record by the interference pattern of a radiant ray is performed, it can raise extremely the lightfastness of the hologram which could create the hologram which has high diffraction efficiency, and was formed optical very highly [transparency] since xanthochroism was very low.

[0011] These polysiloxanes compound can be used as two or more kinds of mixture, and may be used as mixture of compounds other than a polysiloxane compound. As an example of compounds other than a polysiloxane compound, the homopolymer of a vinyl monomer or the copolymer of two or more components is raised. For example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, neopentyl one, hexyl, heptyl, Octyl, nonyl, dodecyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-ethyl butyl, 1, 3-dimethyl butyl, 2-ethylhexyl, 2-methyl pentyl, cyclohexyl, adamantyl, isobornyl, The shape of a chain, such as dicyclopentanil and tetrahydrofurfuryl, the shape of branching, the polymer of the acrylic ester (meta) monomer of annular alkyl, The polymer of the acrylic ester monomer which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, and 4-hydroxy butyl, (meta), The polymer of the acrylic ester (meta) monomer containing epoxy groups, such as glycidyl (meta) acrylate, The polymer of the acrylic ester (meta) monomer containing amino groups, such as N and N-dimethylaminoethyl, N, and N-diethylaminoethyl and t-butylamino ethyl, The polymer of the vinyl monomer containing carboxyl groups, such as an acrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, and 2-(meta) acryloyloxypropyl hexahydrophthalic acid, (Meta) The polymer of phosphoric-acid radical content (meta) acrylic ester monomers, such as ethyleneoxide denaturation phosphoric-acid (meta) acrylate, The polymer of vinyl monomers, such as acrylamide, N-butyl acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl pyrrolidone, acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl butyral, a vinyl acetal, and a vinyl formal, is raised. Furthermore, the copolymer of two or more components of these vinyl monomer is mentioned.

[0012] Next, the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond which is used by this invention, and in which a polymerization is possible is explained. The compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization here is possible is a compound which has one or more ethylene nature partial saturation radicals in which a radical polymerization is possible as a functional group.

[0013] The diffraction efficiency of a polo gram can be raised by using the compound which has the substituent chosen as intramolecular from an aromatic series ring or a halogen atom among the compounds which have the ethylene nature partial saturation radical in which a radical polymerization is possible. As such a compound, styrene, such as styrene, alpha methyl styrene, and 4-ME (d) TOKISHI styrene Phenyl (meta) acrylate, 4-phenylethyl (meta) acrylate, 4-methoxycarbonyl phenyl (meta) acrylate, 4-ethoxycarbonyl phenyl (meta) acrylate, 4-butoxycarbonyl phenyl (meta) acrylate, 4-tert-buthylphenyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, phenoxy (meta) acrylate, Phenoxy hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-phenoxy ethyl (meta) acrylate, 4-phenoxy diethylene glucol (meta) acrylate, 4-phenoxy tetraethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenoxy hexa ethylene glycol (meta) acrylate, EO denaturation phenoxy-ized phosphoric-acid (meta) acrylate, EO denaturation phthalic-acid (meta) acrylate, 4-biphenyl (meta) acrylate, An aromatic series polyhydroxy compound, for example, a hydroquinone, resorcinol, JI or Pori (meta) acrylate compounds, such as a catechol and pyrogallol, Bisphenol A di(meth)acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, Bisphenol F di(meth)acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, Bisphenol S di(meth)acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol S di(meth)acrylate, The acrylate compound which has aromatic series radicals, such as epichlorohydrin denaturation phthalic-acid di (meth)acrylate, (meta), p-chloro styrene, p-bromostyrene, p-chloro phenoxy ethyl (meta) bitter taste rate, p-BUROMO phenoxy ethyl (meta) bitter taste rate, TORIKUROROFENORUECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation (meta) acrylate, TORIBUROMOFENORUECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation (meta) acrylate, Tetra-chloro bisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, Tetrabromobisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, Tetra-chloro bisphenol S ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, The styrene which has the aromatic series radical permuted by the halogen atom with the atomic weight more than chlorine, such as tetrabromo bisphenol S ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, and (meta) an acrylate compound, The vinyl compound which has hetero aromatic series radicals, such as N-vinylcarbazole and 3-ME (d) chill-N-vinylcarbazole, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-BUROMO-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, The acrylate (meta) compound permuted by the halogen atom with the atomic weight more than chlorine, such as 2, 3-dichloro propyl (meta) acrylate, 2, and 3-dibromopropyl (meta) acrylate, is mentioned.

[0014] Moreover, the compound which has an aromatic series ring or a halogen atom, and a sulfur atom in intramolecular is this better ** further to improvement in the diffraction efficiency of a

hologram. As such a compound, phenylthio (meta) acrylate, 4-phenylethyl thio (meta) acrylate, 4-methoxycarbonyl phenylthio (meta) acrylate, 4-ethoxycarbonyl phenylthio (meta) acrylate, 4-butoxycarbonyl phenylthio (meta) acrylate, 4-tert-butyl phenylthio (meta) acrylate, Benzyl thio (meta) acrylate, 4-phenoxy diethylene glucol thio (meta) acrylate, 4-phenoxy tetraethylene glycol thio (meta) acrylate, 4-phenoxy hexa ethylene glycol thio (meta) acrylate, 4-biphenyl thio (meta) acrylate, an aromatic series polyhydroxy compound, For example, dithio or the poly thio (meta) acrylate compounds, such as a hydroquinone, resorcinol, a catechol, and pyrogallol, Bisphenol A dithio (meta) acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol A dithio (meta) acrylate, Bisphenol F dithio (meta) acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol F dithio (meta) acrylate, Bisphenol S dithio (meta) acrylate, ECHI (PUROPI) RENOKI side denaturation bisphenol S dithio (meta) acrylate, The thio (meta) acrylate compound which has aromatic series radicals, such as epichlorohydrin denaturation phthalic-acid dithio (meta) acrylate, TORIKUROFENORUECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation thio (meta) acrylate, TORIBUROMOFENORUECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation thio (meta) acrylate, Tetra-chloro bisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, Tetrabromobisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, Tetra-chloro bisphenol S ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, The thio (meta) acrylate compound which has the aromatic series radical permuted by the halogen atom with the atomic weight more than chlorine, such as tetrabromo bisphenol S ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation dithio (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl thio (meta) acrylate, 3-BUROMO-2-hydroxypropyl thio (meta) acrylate, The thio (meta) acrylate compound permuted by the halogen atom with the atomic weight more than chlorine, such as 2, 3-dichloro propyl thio (meta) acrylate, 2, and 3-dibromopropyl thio (meta) acrylate, is mentioned.

[0015] It is also possible to use a non-halogen system aliphatic series system compound as a compound (B) which has the ethylene nature partial saturation radical in which a radical polymerization is possible. As such a compound, as a monofunctional mold, an acrylic acid (meta), an itaconic acid, Partial saturation acid compounds, such as a maleic acid, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, 2 (2-ethoxy ethoxy) ethyl (meta) acrylate, n-butoxy ethyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate molds, such as morpholino ethyl (meta) acrylate, Methoxy jetty (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, methoxy TORIECHI (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, Methoxy TETORAECHI (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, Methoxy polyethylene (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, Ethoxy jetty (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, ethoxy TORIECHI (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, Alkoxy alkylene glycol (meta) acrylate molds, such as ethoxy polyethylene (PUROPI) RENGU recall (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, tetrahydro furil (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, Tricyclo pen TANIRU (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Alicyclic (meta) acrylate molds, such as PINANIRU (meta) acrylate, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, (Meta) Functional-group content (meta) acrylate, such as amine mold (meta) acrylate, such as acrylamide and diacetone (meta) acrylamide, allyl compound (meta) acrylate, and glycidyl (meta) acrylate, etc. is mentioned.

[0016] As a polyfunctional mold, next, 1, 3-pro pansy ORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, a screw (acryloxy neopentyl glycol) horse mackerel peat, A screw (meta-chestnut ROKISHI neopentyl glycol) horse mackerel peat, the epichlorohydrin denaturation 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate : Nippon Kayaku Kaya Rudd R-167, hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Caprolactone denaturation hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate : Alkyl mold (meta) acrylate, such as Nippon Kayaku Kaya Rudd HX series, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Epichlorohydrin denaturation ethylene GURIKORUJI Acrylate : Nagase DENAKORU DA(M)-811, epichlorohydrin denaturation diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate Nagase DENAKORU DA(M)-851, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, (Meta) Zypro pyrene GURIKORUJI (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetrapropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Epichlorohydrin denaturation pro RENGURIKORUJI

(meta) acrylate : Alkylene glycol mold (meta) acrylate, such as Nagase DENAKORU DA(M)-911, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ditrimethylol pro pantry (meta) acrylate, A neopentyl glycol denaturation TORIMECHI roll pro pansy Acrylate : (Meta) Nippon Kayaku Kaya Rudd R-604, ethyleneoxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate Sartomer SR-454, and propylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate Nippon Kayaku make — TPA-310 — Epichlorohydrin denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate : Trimethylol propane mold (meta) acrylate, such as Nagase DA(M)-321, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Stearin acid denaturation pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate : Toagosei ARONIKKUSU M-233, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Dipentaerythritolmonohydroxy PENTA (meta) acrylate, Alkyl denaturation dipentaerythritol poly (meta) acrylate : Nippon Kayaku Kaya Rudd D-310,320,330 etc., caprolactone denaturation dipentaerythritol poly (meta) acrylate: — the Nippon Kayaku make — pentaerythritol mold (meta) acrylate, such as Kaya Rudd DPCA-20, and 30, 60,120, — Glycerol mold (meta) acrylate, such as GURISERORUJI (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation glycerol RUTORI (meta) acrylate Nagase DENAKORU DA(M)-314, and triglycerol di(meth)acrylate, JISHIKUROPENTANIRUJI (meta) acrylate, tricyclo pen TANIRUJI (meta) acrylate, cyclo HEKISHIRUJI (meta) acrylate and methoxy-izing — alicyclic (meta) acrylate, such as cyclo HEKISHIRUJI (meta) acrylate Sanyo-Kokusaku Pulp CAM-200, — Tris (acryloxyethyl) isocyanurate : Toagosei ARONIKKUSU M-315, tris (methacryloxyethyl) isocyanurate, Isocyanurate mold (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate and caprolactone denaturation tris (methacryloxyethyl) isocyanurate, etc. is mentioned.

[0017] Moreover, the compound which contains a sulfur atom in intramolecular further among non-halogen system aliphatic series system compound objects is illustrated. As a monofunctional mold, for example, methoxy jetty (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy TORIECHI (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy TETORAECHI (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Methoxy polyethylene (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Ethoxy jetty (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Ethoxy TORIECHI (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Alkoxy alkylene glycol thio (meta) acrylate molds, such as ethoxy polyethylene (PUROPI) RENGU recall thio (meta) acrylate, Cyclohexyl thio (meta) acrylate, tetrahydro furil thio (meta) acrylate, Isobornyl thio (meta) acrylate, dicyclopentanil thio (meta) acrylate, Alicyclic thio (meta) acrylate molds, such as tricyclo PENTA nil thio (meta) acrylate, dicyclopentadienyl thio (meta) acrylate, and PINANIRUCHIO (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0018] As a polyfunctional mold, next, 1, 3-pro pansy ORUJICHIO (meta) acrylate, 1,4-butanediol dithio (meta) acrylate, 1,6-hexanediol dithio (meta) acrylate, Neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, a screw (thio acryloxy neopentyl glycol) horse mackerel peat, A screw (thio meta-KURIROKISHI neopentyl glycol) horse mackerel peat, epichlorohydrin denaturation 1,6-hexanediol dithio (meta) acrylate, Hydroxy pivalate neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, Alkyl mold thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation hydroxy pivalate neopentyl glycol dithio (meta) acrylate, Ethylene glycol dithio (meta) acrylate, diethylene-glycol dithio (meta) acrylate, Triethylene glycol dithio (meta) acrylate, tetraethylene glycol dithio (meta) acrylate, Polyethylene-glycol dithio (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation ethylene glycol dithio (meta) acrylate, Epichlorohydrin denaturation diethylene-glycol dithio (meta) acrylate, Propylene glycol dithio (meta) acrylate, dipropylene glycol dithio (meta) acrylate, Tripropylene glycol dithio (meta) acrylate, tetrapropylene glycol dithio (meta) acrylate, Alkylene glycol mold thio (meta) acrylate, such as polypropylene-glycol dithio (meta) acrylate and epichlorohydrin denaturation pro RENGU recall dithio (meta) acrylate, Trimethylol propane TORICHIO (meta) acrylate, ditrimethylol pro pantry thio (meta) acrylate, Neopentyl glycol denaturation trimethylol propane dithio (meta) acrylate, Ethyleneoxide denaturation trimethylol propane TORICHIO (meta) acrylate, Propylene oxide denaturation trimethylol propane TORICHIO (meta) acrylate, Trimethylol propane mold thio (meta) acrylate, such as epichlorohydrin denaturation trimethylol propane TORICHIO (meta) acrylate, Pentaerythritol TORICHIO (meta) acrylate, pentaerythritol tetra-thio (meta) acrylate, Stearin acid denaturation pentaerythritol dithio (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa thio (meta) acrylate, dipentaerythritolmonohydroxy pen TACHIO (meta) acrylate, Alkyl denaturation dipentaerythritol poly thio (meta) acrylate, Pentaerythritol mold thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation dipentaerythritol poly thio (meta) acrylate, Glycerol dithio (meta) acrylate, epichlorohydrin denaturation glycerol TORICHIO (meta) acrylate, Glycerol mold thio (meta) acrylate, such as triglycerol dithio (meta) acrylate, Dicyclopentanil dithio (meta) acrylate, tricyclo

PENTA nil dithio (meta) acrylate, Alicyclic thio (meta) acrylate, such as cyclohexyl dithio (meta) acrylate and methoxy-ized cyclohexyl dithio (meta) acrylate, Tris (thio acryloxyethyl) isocyanurate, tris (thio methacryloxyethyl) isocyanurate, Isocyanurate mold thio (meta) acrylate, such as caprolactone denaturation tris (thio acryloxyethyl) isocyanurate and caprolactone denaturation tris (thio methacryloxyethyl) isocyanurate, etc. is mentioned. these are independent — or more than one may be mixed and you may use.

[0019] Moreover, the compound which carries out a polymerization through ring breakage sigma bond cleavage as a compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a radical polymerization is possible and in which addition polymerization is possible is also mentioned. Such a compound is the volume KJ.Ivin and on T. SAEGUSA, Elsevier, and New. York, Chapter 1 of 1984 "General Thermodynamics and Mechanistic Aspects of Ring-Opening Polymerization" — 1st page — the 82nd page and chapter 2 "Ring Opening Polymerization via Carbon-Carbon Sigma bond Cleavage" — 83rd page — the 119th page W. J. Bailey's and others J. Macromol. Sci.-Chem., A21 volume, J. Polym. Sci. of 1611st page — the 1639th page, 1984, I. Cho, and K-D. Ahn, and Polym. Lett. Ed. — it is indicated in the 15th volume, 751st page — the 753rd page, and 1977. As an example, they are a vinyl cyclopropane, 1 [for example,], and 1-dicyano-2-vinyl cyclopropane, 1, and 1-dichloro-2-vinyl cyclopropane, the diethyl 2-vinyl cyclopropane -1, a 1-dicarboxy rate (EVCD), and ethyl. — They are 1-acetyl-2-vinyl-1-cyclopropane carboxylate (EAVC) and ethyl. — 1-benzoyl-2-vinyl-1-cyclopropane carboxylate (EBVC) etc. is mentioned. these are independent — or more than one may be mixed and you may use, and it may mix with the aforementioned (meta) acrylic compound or a vinyl compound, and you may use.

[0020] Next, the photopolymerization initiator system (C) used by this invention is explained. By at least one sort of sensitizer (b) which has absorption in the wavelength field over near-infrared as such a photopolymerization initiator system from ultraviolet, and the interaction with sensitizer (b) exposed by the activity radiation The compound system with which at least one sort of mixed stock or the sensitizer of initiator (b) which generates the active species which carries out induction of the polymerization of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds in which a polymerization is possible, and the initiator were united by ionic bond or covalent bond can be mentioned.

[0021] The partial saturation ketones represented by a chalcone derivative, the dibenzal acetone derivative, etc. as an example of sensitizer (b), for example 1, 2-diketone derivatives which are represented, such as benzyl and a camphor quinone, A benzoin derivative, a fluorene derivative, a naphthoquinone derivative, an anthraquinone derivative, A xanthene derivative, a thioxanthene derivative, a xanthone derivative, a thioxanthone derivative, A coumarin derivative, a keto coumarin derivative, a thio keto coumarin derivative, a cyanine derivative, A keto cyanine derivative, a merocyanine derivative, an oxo-Norian derivative, a styryl derivative, An acridine derivative, an azine derivative, a thiazin derivative, an oxazine derivative, An indoline derivative, an azulene derivative, an AZURENIUM derivative, a SUKUWARIRIUM derivative, A porphyrin derivative, a tetra-benzoporphyrin derivative, a tetra-naphth poly FIRIN derivative, A thoria reel methane derivative, a tetraaza porphyrin derivative, a phthalocyanine derivative, A naphthalocyanine derivative, a tetraaza porphyrine derivative, a tetra-pyrazino porphyrine derivative, A tetra-kino KISARIO porphyrine derivative, the Thet Rafi Lynne derivative, An annulene derivative, a pyrylium derivative, a thio pyrylium derivative, a pyran derivative, A SUPIRO pyran derivative, a SUPIRO oxazine derivative, a thio SUPIRO pyran derivative, an organic ruthenium complex, etc. are mentioned. To others Furthermore, the volumes for big river HARASHIN, a "coloring matter handbook" (1986, Kodansha), The volumes for big river HARASHIN, "the chemistry of functional coloring matter" (1981, CMC), Coloring matter and a sensitizer given in the volumes on Ikemori *****, and a "special function ingredient" (1986, CMC), U.S. Pat. No. 3,652,275, U.S. Pat. No. 4,162,162, U.S. Pat. No. 4,268,667, U.S. Pat. No. 4,351,893, U.S. Pat. No. 4,454,218, U.S. Pat. No. 4,535,052, JP,2-85858,A, JP,2-216154,A, A compound with absorption is mentioned to the wavelength of radiant rays, such as a partial saturation ketone system sensitizer given in JP,5-27436,A. These sensitizer (b)s may be used as two or more sorts of mixture by the ratio of arbitration if needed. Moreover, in the case of the anionic color like a xanthene derivative, a thioxanthene derivative, or an oxo-Norian derivative, among these sensitizer (b)s An aryl diazonium cation, a diaryl iodonium cation, A triarylsulfonium cation, a dialkyl phenacyl sulfonium cation, A dialkyl phenacyl sulfoxonium cation, an alkyl aryl phenacyl sulfonium cation, Onium cations, such as an alkyl aryl phenacyl sulfoxonium cation, a diaryl phenacyl sulfonium cation, or a diaryl phenacyl

sulfoxonium cation, may be the compounds which carried out ionic bond. On the other hand, a cyanine derivative, In the case of the cationic color like an AZURENIUMU derivative, a pyrylium derivative, or a thio pyrylium derivative, the compound in which boric-acid anions, such as a thoria reel alkyl boron anion, carried out ionic bond is sufficient.

[0022] Next, the compound shown below can be illustrated as initiator (b). For example, 2, 3-bornane dione (camphor quinone), 2, 2 and 5, 5-tetramethyl tetrahydro - Annular cis-alpha-dicarbonyl compounds, such as 3 and 4-furan acid (imidazoletrione), A benzophenone, diacetyl, benzyl, a MIHIRAZU ketone, a diethoxy acetophenone, Ketones, such as 2-hydroxy-2-methylpropiohenone and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone Peroxides, such as benzoyl peroxide and G tert-butyl peroxide, Aromatic carboxylic acid, such as diazonium salt, such as aryl diazonium, and N-phenylglycine, Xanthenes, such as 2-chloro thoxanthene, 2, and 4-diethyl thoxanthene Onium salts, such as a diaryl iodonium salt and sulfonium salt, a triphenyl alkyl borate, a metal arene complex, bis-imidazole derivatives, the Pori halogenated compound, phenyl iso oxazolone, benzoin ethyl ether, benzyl dimethyl ketal, etc. are raised. These photopolymerization initiator systems (C) may be used as two or more sorts of mixture by the ratio of arbitration if needed.

[0023] As a desirable photopolymerization initiator, it is tris (TORIKURORO methyl) British JP,1388492,B and given in JP,53-133428,A. - 2, such as 2, 4, and 6-triazine, 4, 6-permutation triazine compound, 3 [JP,59-189340,A and given in JP,60-76503,A], 3' - Organic peroxide, such as 4 and a 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone, JP,1-54440,A, the European Patent No. 109851, the European Patent No. 126712, and "journal OBU imaging Science (J. Imag.Sci.)", The 30th volume, an iron arene complex given in the 174th page (1986), diphenyliodonium hexafluorophosphate, Diaryl iodonium salts, such as JI (p-tolyl) iodonium hexafluorophosphate and diphenyliodonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium hexafluorophosphate, diphenyl phenacyl sulfonium hexafluoroantimonate, Sulfonium salt, such as dimethyl phenacyl sulfonium hexafluorophosphate and benzyl-4-hydroxy phenylmethyl sulfonium hexafluoroantimonate, Oxo-sulfonium salt, such as TETORAFENIRU oxo-sulfonium hexafluorophosphate, Iodonium organic boron complexes, such as diphenyliodonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP,3-704,A, Diphenyl phenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate given in Japanese Patent Application No. No. 255347 [five to], Sulfonium organic boron complexes, such as dimethyl phenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP,5-213861,A, An iron arene organic boron complex "ORGANO METARIKKUSU (Organometallics)", the 8th volume, and given in the 2737th page (1989) etc. is mentioned.

[0024] Next, it is effective in order that a chain transfer agent (D) may raise the diffraction efficiency of a hologram in this invention. As a desirable chain transfer agent, they are thiols. For example, 2-mercapto Benz oxazole, 2-mercapto Benz thiazole, 2-mercapto Benz imidazole, 4 and 4-thio bis-benzenethiol, p-bromobenzene thiol, Thio cyanuric acid, 1, 4-screw (mercaptomethyl) benzene, p-toluene thiol, etc., Moreover, thiols given [USP /No. 4414312] in JP,64-13144,A, Disulfide given in JP,2-291561,A, thione given [USP /No. 3558322] in JP,64-17048,A, O-acyl thio hydronalium KISAMETO given in JP,2-291560,A and N-alkoxy pyridine thione, etc. are raised. The amount of the chain transfer agent used has desirable 1.0 - 30 weight section to the polysiloxane (compound A) 100 weight section.

[0025] Next, it is possible to use a cross linking agent for the photosensitive constituent for hologram record of this invention for the purpose more firmly established in a recording layer after hologram manufacture. When a polysiloxane compound has reactant radicals, such as a hydroxy group, an amino group, an epoxy group, a carboxyl group, and a sulfhydryl group, it can use a cross linking agent here for bridge formation, and can choose it from polyhydric alcohol, amines, amides, polyfunctional carboxylic acids, an acid anhydride, isocyanates, and epoxy according to the class of reactant radical. As a concrete compound, the compound indicated by editing "cross linking agent handbook" (1981 and TAISEI CORP.) Japan adhesion association editing "an adhesion handbook" (1980, Nikkan Kogyo Shimbun) besides Shinzo Yamashita etc. can be mentioned. As for these cross linking agents, it is desirable to be added in the range of 0.001 to 20 weight section to the high-molecular-compound 100 weight section which has siloxane association with said reactant radical.

[0026] Moreover, it is possible to add thermal polymerization inhibitor in order to prevent the polymerization at the time of preservation to the photosensitive constituent for hologram record of this invention. As an example, p-methoxy phenol, hydroquinone, alkylation hydroquinone, a catechol, a tert-butyl catechol, phenothiazin, etc. can be raised, and, as for these thermal

polymerization inhibitors, it is desirable to be added in the range of 0.001 to 5 weight section to the compound 100 weight section which has the ethylene nature unsaturated bond in which a radical polymerization is possible.

[0027] According to the purpose, you may use it for the photosensitive constituent for hologram record of this invention further, mixing with deoxidizers, such as a phosphine, phosphonate, and phosphite, a reducing agent, an antihalation agent, a plasticizer, a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, etc. to it.

[0028] A polysiloxane compound (A), the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible, and a photopolymerization initiator system (C) are dissolved into a suitable solvent at a rate of arbitration, the obtained solution is formed as a film on a base material, and the photosensitive constituent for hologram record of use by this invention can be used as a hologram record medium.

[0029] The amount which a polysiloxane compound (A) occupies in a constituent in the photosensitive constituent for hologram record of use by this invention is 30 – 70 % of the weight preferably ten to 90% of the weight, in order to manufacture the hologram which has high diffraction efficiency, high resolution, and high transparency. the amount of the compound (B) used which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible — the polysiloxane (compound A) 100 weight section — receiving — the 10 – 500 weight section — it is the 30 – 300 weight section preferably. Since maintenance of high diffraction efficiency and improvement in a sensibility property will become difficult if it deviates from the above-mentioned range, it is not desirable.

[0030] the inside of the photopolymerization initiator system used with the photosensitive constituent for hologram record of this invention — sensitizer (**) — the polysiloxane (compound A) 100 weight section — receiving — 0.001 – 30 weight section — it is preferably used in the range of 0.1 – 5 weight section. The amount used receives a limit with the optical density of sensitization layer membrane thickness and this thickness. That is, it is desirable to use it in the range in which optical density does not exceed 2. moreover, initiator (**) — the polysiloxane (compound A) 100 weight section — receiving — 0.1 – 30 weight section — it is preferably used in the range of 0.5 – 20 weight section.

[0031] The photosensitive constituent for hologram record of the above presentation ratios is dissolved in a suitable solvent, and on a base material, this is applied in the shape of a coat, and is used as a hologram record medium. Although it is desirable to make it 100 micrometers from 1 micrometer as thickness after desiccation as for the thickness applied and the range of 5 to 50 micrometers is more desirable, the relation between the hologram property demanded [half-value width / diffraction efficiency or / playback light] and a refractive-index modulation factor (Δn) or the hologram manufactured needs to set the thickness as the optimal thickness by any of a reflective mold hologram or a transparency mold hologram. The rationale is indicated by Bell.Syst.Tech.J. of H.Kogelnik work, the 48th volume, and the 2909th page (1969).

[0032] As a base material, a glass plate, a polymethylmethacrylate plate, a polycarbonate film, a triacetic-acid cellulose film, or polyester film is mentioned. Moreover, protective coats, such as polyvinyl alcohol, polyethylene terephthalate, polyolefine, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, or a cellophane film, can be used, preparing them further. A laminating can be carried out on this hologram record medium by sticking spreading in the solution condition, electrostatic adhesion, the laminating using an extruder, or the film that applied the binder to this protective coat beforehand as the approach of formation of a protective coat. Thus, when using it, inserting a hologram record medium into two base materials, it is required that at least one side should be optically transparent.

[0033] Next, the manufacture approach of the hologram which used the hologram record medium of this invention is explained. That is, 2 flux-of-light interference exposure is carried out in the optical system for reflective mold hologram photography which showed the hologram record medium created by the above mentioned approach in Fig. 1, and the optical system of a transparency mold hologram shown in Fig. 2. Moreover, the interference exposure by the optical system for reflective mold hologram photography by the 1 flux of light as shown in Fig. 3 (the so-called DENISHIUKU method) is also possible. Although it is possible to make manufacture of a hologram complete by such only hologram exposure as for the photosensitive constituent for hologram record in this invention, in order to promote further the polymerization of the compound (B) which has the unreacted ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible only by this

hologram exposure, it is also possible to perform heating or (reaching) complete exposure processing. A hologram property is not spoiled even if it performs such processing. As a heat source for heat-treatment, although heat circuit system oven or a heating roller is generally used suitably, it is not limited to this. Although there is especially no limitation in heat-treatment temperature, in consideration of the thermal resistance of the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which the high molecular compound (A) which has the thermal resistance of the used base material and siloxane association in the photosensitive constituent for sensitization for hologram record in this invention and a polymerization are possible, it is necessary to choose suitable temperature conditions. Usually, for 40 to 150 degrees C is desirable. moreover, as the light source used for complete exposure, the light and (or) ultraviolet radiation, such as a carbon arc besides the laser light used for interference exposure, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, and a tungsten lamp, are used.

[0034]

[Function] The photosensitive constituent for hologram record of use by this invention is characterized by consisting of a polysiloxane compound (A), a compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible, and a photopolymerization initiator system (C). An interference pattern is formed into this record medium of interference exposure of the high laser light source of coherent nature as showed this constituent in Fig. 1 using the hologram record medium which forms as film on a base material and is obtained. Then, in the strong part of interferential action, a free radical is generated from this photopolymerization initiator system (depending on selection of an initiator, a lewis acid is also generated in coincidence), and induction of the polymerization reaction of the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which a polymerization is possible is carried out by operation of light. On the other hand, by the low part of interferential action, induction of such a polymerization reaction is not carried out, but the density gradient produced by the volumetric shrinkage accompanying a polymerization reaction is formed in both parts. Moreover, in order that the compounds (B) which have an unreacted ethylene nature unsaturated bond may gather by spreading diffusion, a consistency will go up to the strong part of interferential action further, a refractive-index difference with the low part of interferential action will be expanded to it, and the hologram by the refractive-index modulation is formed in it. On the other hand, a large refractive-index difference with the compound (B) which has an ethylene nature unsaturated bond since the polysiloxane compound used by this invention has a low refractive index can be taken, and it becomes possible to raise the refractive-index modulation effectiveness further, and is interpreted as that to which the effectiveness became remarkable at the time of the combination which shows 0.005 or more refractive-index modulations.

[0035] Furthermore, after hologram exposure, by adding the tail end process by light or heat, the polymerization of the compound (B) which has the unreacted ethylene nature unsaturated bond, and diffusion are promoted, it is chemically stable and a hologram without aging is manufactured. Moreover, the sensitizer of the extant photopolymerization initiator system (C) is effectively decolorized by down stream processing, and the transparency of a hologram is made to improve by it after this.

[0036]

[Example] Based on an example, this invention is explained more to a detail below. In each following example, especially, the section expresses the weight section, as long as there is no notice.

[0037] the dimethylpolysiloxane (the Dow Corning Toray Silicone make —) which has an epoxy group and a polyalkylene glycol radical as an example 1 polysiloxane compound (A) as the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond in which the 100 weight sections and a polymerization are possible for a trade name SF 8421 and refractive-index =1.44 — dipentaerythritol hexaacrylate (the Kyoeisha fats-and-oils company make —) For 1.49 cyclopentanone -2 and 5-screw {[4-(diethylamino) phenyl] methylene} (DEAW) as sensitizer (**) of the 100 weight sections and a photopolymerization initiator system (C) Trade name DPE-6A, a refractive index = The 0.5 weight section, The sensitization liquid which consists a methyl ethyl ketone (MEK) of the 200 weight sections considering diphenyliodonium hexa FUROORO phosphate (DPI) as 5 weight sections and a solvent was prepared as initiator (**).

[0038] The 5-mil applicator was used and applied on the 100x125x3mm glass plate, this sensitization liquid was dried for 10 minutes in 60-degree C oven, and the hologram record medium was created. The thickness of the sensitization layer after desiccation was 15 micrometers. It is

***** to a sensitization layer side about a polyethylene terephthalate film as a protective layer further in this. The optical system for hologram creation shown in this hologram record medium at drawing 1 is used, and it is 514.5nm light of Ar ion laser by two beam interference Light exposure 30 mJ/cm² Hologram exposure was performed. After carrying out hologram exposure, one side of the further 2 flux of lights was intercepted, and it exposed to the same light exposure as hologram exposure, and it was left in 100-degree-C oven after that for 1 hour.

[0039] Diffraction efficiency was measured with the ART25C mold spectrophotometer made from Jasco Industry. This equipment can install a photograph multimeter with a slit with a width of face of 3mm on a periphery with a radius [centering on a sample] of 20cm. Incidence of the homogeneous light with a width of face of 0.3mm was carried out to the sample at the include angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except specular reflection light and the value when not placing a sample but receiving direct incident light was made into diffraction efficiency. The result of the diffraction efficiency of the obtained hologram, a refractive-index modulation factor, and playback wavelength was shown in Table 2.

[0040] 10 weight ***** hologram record medium was further used for the constituent of example 2 example 1 for 2-mercapto benzoxazole (MBO) as a chain transfer catalyst, and the hologram was created by the same actuation as an example 1. A result is shown in Table 2.

[0041] The hologram was created for the polysiloxane compound (A) shown in Table 1 instead of SF8421 like three to example 4 example 2 using the 100 weight ***** hologram record medium. A result is shown in Table 2.

[0042] The hologram was created for the mixture of the polysiloxane compound shown in Table 1 instead of SF8421 like five to example 10 example 2 using the 100 weight ***** hologram record medium. A result is shown in Table 2.

[0043] The hologram was created for the compound (B) which has the ethylene nature unsaturated bond shown in Table 3 instead of dipentaerythritol hexaacrylate like 11 to example 17 example 2 using the 100 weight ***** hologram record medium. A result is shown in Table 3.

[0044] By the same approach as 18 to example 27 example 2, the hologram was created using the hologram record medium changed to the initiator system shown in Table 4 instead of the photopolymerization initiator system which consists of cyclopentanone -2, a 5-screw {4-(diethylamino) phenyl} Methylene} (DEAW), and diphenyliodonium hexa FUROORO phosphate (DPI). A result is shown in Table 5.

[0045]

[Table 1]

実施例	ポリシラン化合物 (重量部)	エチレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
1	SF8421 (100)	DPE-6A (100)		DEAW (0.5)	DPI (5)
2	SF8421 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
3	SF8427 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
4	SH3749 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
5	SF8421+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
6	SF8421+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
7	SF8421+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
8	SH3749+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
9	SH3749+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
10	SH3749+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)

DPE-6A : シンペンタエリスリトールヘキサアクリレート

[0046]

[Table 2]

実施例	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	ブレイク波長 (nm)
1	30	15	50	0.68	510
2	30	15	80	1.11	510
3	30	15	80	1.11	510
4	30	15	70	0.93	510
5	30	15	80	1.11	510
6	30	15	60	0.80	510
7	30	15	60	0.80	510
8	30	15	80	1.11	510
9	30	15	60	0.80	510
10	30	15	60	0.80	510

[0047]

[Table 3]

実施例	エチレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	ブレイク波長 (nm)
11	TMPTA (100)	30	15	60	0.80	510
12	PETA (100)	30	15	80	0.80	510
13	DPCA-30 (100)	40	15	70	0.93	510
14	DPCA (100)	50	15	60	0.80	515
15	S-PETA (100)	30	15	65	0.86	510
16	S-DPCA (100)	50	15	65	0.86	515
17	DPE-6A+POEA (90+10)	30	15	85	1.24	510

TMPTA : トリメチロールプロpanトリアクリレート

PETA : n-ヘキサリスリトリアクリレート

DPCA-30 : カプロラクトン変性シn-ヘキサリスリトリアクリレート

DPCA : シメチロールトリシクロヘキサンチオアクリレート

POEA : フェノキシエチルアクリレート

S-PETA : n-ヘキサリスリトリチオアクリレート

S-DPCA : シメチロールトリシクロヘキサンチオアクリレート

[0048]

[Table 4]

実施例	光重合開始剤系 (C) 増感剤 (イ) / 開始剤 (ロ)	添加量 (重量部) (イ) / (ロ)
18	KCD / DPI	0.5 / 5
19	KCD / SB	0.5 / 5
20	KCD / TCT	0.5 / 5
21	KCD / BTTB	0.5 / 5
22	DEAW / SB	0.5 / 5
23	DEAW / TCT	0.5 / 5
24	DEAW / BTTB	0.5 / 5
25	CyD / SB	0.5 / 5
26	PyD / SB	0.5 / 5
27	TPyD / SB	0.5 / 5

KCD : 3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)

CyD : 1,3,3',3'-ヘキサメチル-2,2'-イントカルボニルシアニン ヘキサフルオロフォスフェート

PyD : 4-(p-ブトキシフェニル)-2,6-ビス(p-メトキシフェニル)ピリウム ヘキサフルオロフォスフェート

TPyD : 4-(p-ブトキシフェニル)-2,6-ビス(p-メトキシフェニル)チアピリウム ヘキサフルオロフォスフェート

SB : シメチルフェナチルスルホンウム フチルトリフェニルエーテル

TCT : 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

BTB : 3,3',4,4'-テトラキス(ヒフチルシオキシカルボニル)n-ブチルフェノール

[0049]

[Table 5]

実施例	露光エネルギー (nJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	ブレイク波長 (nm)
18	25	15	80	510
19	20	15	80	510
20	30	15	80	510
21	35	15	80	510
22	30	15	80	510
23	30	15	80	510
24	40	15	80	510
25	30	15	80	510
26	20	15	80	510
27	15	15	80	510

[0050]

[Effect of the Invention] The volume phase mold hologram which crossed to the large wavelength field, is chemically stable at high sensitivity, and gave high resolution, high diffraction efficiency, and high transparency, and was excellent in lightfastness is manufactured simple by using the photosensitive constituent for hologram record of use, the medium for hologram record, and the manufacture approach of a hologram using it by this invention.

[0051]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram of the 2 flux-of-light aligner for reflective mold hologram creation is shown.

[Drawing 2] The block diagram of the 2 flux-of-light aligner for transparency mold hologram creation is shown.

[Drawing 3] The block diagram of the 1 flux-of-light aligner for reflective mold hologram creation is shown.

[Description of Notations]

1: Base material (glass plate)

2: The sensitization layer for hologram record

3: Protection film (polyester film)

4: Collimated laser light which is obtained through a spatial filter

5: Reflective mirror (or master hologram)

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-220975

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02			G 0 3 H 1/02	
C 0 8 L 33/00	L H R		C 0 8 L 33/00	L H R
	L J E			L J E
		83/04		83/04
	L R M			L R M
G 0 3 F 7/028			G 0 3 F 7/028	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-22591

(22) 出願日 平成7年(1995)2月10日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鹿野 美紀

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体およびそれを用いたホログラムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定性であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 ポリシロキサン化合物 (A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物 (B)、光重合開始剤系 (C) からなり、かつホログラム露光により 0.005 以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物と、該ホログラム記録用感光性組成物を基材上に層形成して成ることを特徴とするホログラム記録媒体、および該ホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成するにあたって、該ホログラム記録媒体をホログラム露光したのち、光または熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)および光重合開始剤系(C)からなり、かつレーザ光の干渉露光により0.005以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】 ポリシロキサン化合物(A)が液状である請求項1記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項3】 ポリシロキサン化合物(A)が、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基およびメルカプト基から選択される少なくとも1種の反応性基を有する化合物である請求項1または2記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項4】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、分子内に芳香族環またはハロゲン原子を有する化合物である請求項1ないし3記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項5】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、非ハロゲン系脂肪族系化合物である請求項1ないし3記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、分子内に硫黄原子を含有する化合物である請求項1または5記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項7】 さらに連鎖移動剤(D)を含有する請求項1ないし6記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項8】 請求項1ないし7記載のホログラム記録材料用感光性組成物を、基材上に層形成してなるホログラム記録媒体。

【請求項9】 請求項9記載のホログラム記録媒体を、ホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ホログラムは三次元立体像の記録、再生が可能ることから、その優れた意匠性、装飾性効果を活かし、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフトなどに利用されている。また、サブミクロン単位での微細な情報記録が可能であることから、有価証券、クレジットカード、プリペイドカードなどの偽造防止用のマークなどにも応用されている。特に体積位相型ホログラムは、ホログラム記録媒体中に屈折率の異なる空間的な干渉縞を形成することによって、形成されたホ

ログラムを通過する光を変調することが可能となるため、ディスプレイ用途の他に、POS用スキャナーおよびヘッドアップディスプレイ(HUD)に代表されるホログラム光学素子(HOE)への応用が期待されている。

【0003】このような産業上における体積位相型ホログラムへの要望から、フォトポリマーを利用した体積位相型ホログラム記録材料の提案がこれまでになされている。例えば、フォトポリマーを用いたホログラムの製造方法として、フォトポリマーからなるホログラム記録媒体を輻射線の干渉パターンに露光した後、現像液による現像処理を施す方法が提案されている。例えば特公昭62-22152号においては、担体となるべき重合体に、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体および光重合開始剤とを組み合わせた感材を、輻射線の干渉パターンに露出する第1の工程、該感材を第1の溶剤で処理し該感材を膨潤せしめる第2の工程、膨潤作用の乏しい第2の溶剤で処理し該感材を収縮せしめる第3の工程とを具備してなることを特徴とする、フォトポリマーを使ったホログラムの製造方法が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、感度特性および感光波長領域特性に劣る、あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。

【0004】一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料およびその製造法が開示されている。例えば、米国特許3,658,526においては、脂肪族系高分子バインダーと脂肪族系アクリルモノマーおよび光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用感光性層が提案されている。当該技術においては、使用される高分子重合体と脂肪族系アクリルモノマーとの屈折率が近いため、ホログラム露光によって得られる屈折率変調度は0.001から0.003の範囲で、その結果、高い回折効率を得られないという欠点があった。当該技術における課題を解決すべく、米国特許4,942,112においては、溶媒可溶性の熱可塑性ポリマー、沸点が100℃以上の液体エチレン性モノマー、固体エチレン性モノマーおよび光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが、また米国特許5,098,803においては、溶媒可溶性の熱可塑性ポリマー、置換または非置換フェニル、置換または非置換ナフチル、あるいは置換または非置換複素環基、または塩素原子、臭素原子を有する沸

点が100℃以上の液体エチレン性モノマー、及び光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが開示されており、0.005以上の高い屈折率変調度が実際得られことが、SPIE「Practical Holography IV」、第1212巻、30頁(1990年)および「J of Imaging Science」、第35巻、19頁および25頁(1991年)にて実証されている。

【0005】これらのホログラム記録用光重合性組成物においては、放射線の干渉パターンに対する露出で生ずる屈折率変調度を大きくするために、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有する材料の組合わせで構成することを特徴とし、特に、屈折率の低い非芳香族性の熱可塑性樹脂と、芳香族基またはハロゲン原子を有する液体エチレン性アクリルモノマーとの組合わせからなる、いわゆる単量体配向型系の組成物を好適に用いている。当該技術において使用されている非芳香族(ハロゲン)性の熱可塑性ポリマーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル、加水分解型ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、飽和及び不飽和ポリウレタン、ブタジエン及びイソプレン重合体及び共重合体、4,000から1,000,000の平均分子量を有するポリエチレンオキサイド、アクリレートまたはメタクリレート基を有するエオキシ化物、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジバミド、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマールであり、その全てが屈折率が1.46以上であり、放射線の干渉パターンに対する露出で生ずる屈折率変調度をより大きくするために、屈折率のより小さいバインダーポリマーが望まれていた。

【0006】通常、ポリシロキサン化合物は、前記した汎用の熱可塑性ポリマーに比べ屈折率が小さいため、ホログラム露光における屈折率変調度を大きくすることが可能な重合性モノマーの選択幅を広げることが可能である。すなわち、公知技術においては、屈折率の大きな芳香族基(芳香族性複素環基)または塩素および臭素などのハロゲン原子で置換されたモノマーの使用が必要とされるが、ポリシロキサン化合物の使用により、屈折率の大きな芳香族基(芳香族性複素環基)または塩素および臭素などのハロゲン原子で置換されたモノマーの使用はもとより、屈折率の比較的小さい脂肪族性モノマーの使用も可能となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、解像度、回

折効率、再生波長再現性、及び透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物およびホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの簡便な製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)、光重合開始剤系(C)からなり、かつレーザ光の干渉露光により0.005以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物および、該ホログラム記録用感光性組成物に、さらに連鎖移動剤(D)を添加してなることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物であり、該ホログラム記録用感光性組成物を、基材上に層形成してなることを特徴とするホログラム記録媒体であり、また該ホログラム記録媒体を、ホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法である。

【0009】

【課題を解決するための手段】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、本発明で使用される、ポリシロキサン化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端ヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、ビニル基変性ポリシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサンなどが挙げられる。具体的には、ジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF451、XS69-A1753、トーレ・シリコーン(株)製のSH200、BY16-140など、両末端ヒドロジェンジメチルポリシロキサンとして、チッソ(株)製のサイラブレンFM1111、FM1121、FM1125、東芝シリコーン(株)製のXF40-A2606、XF40-A0153など、メチルヒドロジェンポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF484、TSF483、トーレ・シリコーン(株)製のSH1107、BY16-805など、両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のYF3800、YF3905、YF3057、YF3807、YF3802、YF3897、トーレ・シリコーン(株)製のBY16-801、BY16-817、BY16-873、PRX413など、メチルフェニルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF431、T

SF433、TSF434、TSF437、TSF4300、YF3804、トーレ・シリコーン(株)製のSH510、SH550、SH710など、アルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4421、TSF4422、TSF4420、XF42-A3160、XF42-A3161、トーレ・シリコーン(株)製のSH203、SH230、SF8416、BX16-811F、BY16-846など、アミノ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、XF42-A2645、XF42-A2646、トーレ・シリコーン(株)製のSF8417、BY16-828、BY16-849、BY16-850、BX16-859、BX16-860、BX16-853、BX16-853B、チッソ(株)製のサイラブレーンFM3311、FM3321、FM3325など、カルボキシル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4700、TSF4771、トーレ・シリコーン(株)製のSF8418など、エポキシ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4731、YF3965、XF42-A4439、TSF4730、TSF4732、XF42-A4438、XF42-A5041、TSL9906、TSL9946、TSL9986、XF42-A2262、XF42-A2263、トーレ・シリコーン(株)製のSF8411、SF8413、BY16-839、BX16-861、BX16-862、SF8421EG、BY16-845、BX16-863、BX16-864、BX16-865、BX16-866、BY16-855、BY16-855B、チッソ(株)製のサイラブレーンFM0511、FM0521、FM0525、FM5511、FM5521、FM5525など、アルコール変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4750、TSF4751、トーレ・シリコーン(株)製のSF8428、SH3771、SH3746、BY11-954、BY16-036、BY16-027、BY16-038、BX16-018、BY16-848、BX16-848B、BX16-001、BX16-002、BX16-003、BX16-004、BY16-005、BX16-009、BX16-010、BX16-011、BX16-012、SF8427、チッソ(株)製のサイラブレーンFM4411、FM4421、FM4425、FM0411、FM0421、FM0425など、ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF4440、TSF4425、TSF4426、TSF4452、TSF4460、TSF4441、TSF4453、TSF4480、TSF4450、トーレ・シリコーン(株)製のSH3749、BX16-03

3、SH3748、BX16-034、BX16-035、SF8400、SF8410、SF8419など、高級脂肪酸変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF410、TSF411など、高級アルコールエステル変性ポリシロキサンとして、トーレ・シリコーン(株)製のSF8422など、ビニル基含有ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のXF40-A1987、TSL9646、TSL9686、トーレ・シリコーン(株)製のBX16-867、BX16-868、チッソ(株)製のサイラブレーンFM2231、FM2241、FM2242、FP2231、FP2241、FP2242など、フッ素変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のFQF501、トーレ・シリコーン(株)製のFS1265など、メルカプト変性ポリシロキサンとして、トーレ・シリコーン(株)製のBX16-838A、BX16-838など、クロロアルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSL9236、TSL9276、トーレ・シリコーン(株)製のBX16-835など、(メタ)アクリロイル変性ポリシロキサンとして、チッソ(株)製のサイラブレーンFM0711、FM0721、FM0725などを例示することができる。

【0010】これら一連のポリシロキサン化合物は低い屈折率を有するため、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物との屈折率差を大きくとることができ、輻射線の干渉パターンによるホログラム記録を行った時、高い回折効率を有するホログラムを作成することができ、また光学的に極めて透明性が高く、且つ黄変性が極めて低いため、形成されたホログラムの耐光性を極めて高める事ができる。

【0011】これらポリシロキサン化合物は2種類以上の混合物として用いることが可能で、また、ポリシロキサン化合物以外の化合物の混合物として用いてもかまわない。ポリシロキサン化合物以外の化合物の例として、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上の共重合体があげられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、テトラヒドロフルフリールなどの鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチルなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、N、N-ジメチルアミノエチル、N、N-ジエチルアミ

ノエチル、*tert*-ブチルアミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基を含有するビニルモノマーの重合体、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレートなどのリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルホルマールなどのビニルモノマーの重合体があげられる。また、さらにこれらビニルモノマーの二成分以上の共重合体が挙げられる。

【0012】次に、本発明で使用される、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)について説明する。ここでいう重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)とは、官能基として、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有する化合物である。

【0013】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の内、分子内に芳香族環またはハロゲン原子から選択される置換基を有する化合物を使用することによりポログラムの回折効率を高めることができる。このような化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メ(エ)トキシスチレンなどのスチレン類、フェニル(メタ)アクリレート、4-フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-*tert*-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、EO変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、EO変性フタル酸(メタ)アクリレート、4-ビフェニル(メタ)アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールSジ(メタ)アクリレー

ト、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレートなどの芳香族基を有する(メタ)アクリレート化合物、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*p*-クロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、*p*-ブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリクロロフェノールエチ(プロピ)レンオキサイド変性(メタ)アクリレート、トリブromoフェノールエチ(プロピ)レンオキサイド変性(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラブromoビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラブromoビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するスチレン類および(メタ)アクリレート化合物、*N*-ビニルカルバゾール、3-メ(エ)チル-*N*-ビニルカルバゾールなどのヘテロ芳香族基を有するビニル化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジクロロプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジブromoプロピル(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0014】また、分子内に芳香族環またはハロゲン原子と硫黄原子を有する化合物はポログラムの回折効率の向上に更にこのましい。このような化合物として、フェニルチオ(メタ)アクリレート、4-フェニルエチルチオ(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニルチオ(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニルチオ(メタ)アクリレート、4-*tert*-ブチルフェニルチオ(メタ)アクリレート、ベンジルチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングリコールチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコールチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコールチオ(メタ)アクリレート、4-ビフェニルチオ(メタ)アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジチオあるいはポリチオ(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールAジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールAジチオ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールFジチオ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールSジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ

チオ(メタ)アクリレートなどの芳香族基を有するチオ(メタ)アクリレート化合物、トリクロロフェノールエチ(プロビ)レンオキシド変性チオ(メタ)アクリレート、トリプロモフェノールエチ(プロビ)レンオキシド変性チオ(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ(プロビ)レンオキシド変性ジチオ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAエチ(プロビ)レンオキシド変性ジチオ(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ(プロビ)レンオキシド変性ジチオ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールSエチ(プロビ)レンオキシド変性ジチオ(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するチオ(メタ)アクリレート化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ(メタ)アクリレート、3-プロモ-2-ヒドロキシプロピルチオ(メタ)アクリレート、2,3-ジクロロプロピルチオ(メタ)アクリレート、2,3-ジプロモプロピルチオ(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換されたチオ(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0015】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物(B)として非ハロゲン系脂肪族系化合物を使用することも可能である。このような化合物として、単官能型として、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和酸化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエチル)エチル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、などのアルキル(メタ)アクリレート型、メトキシジエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシトリエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチ(プロビ)レングリコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート型、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ビナニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート型、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなどのアミン型(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどの官能基含有(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0016】次に、多官能型として、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、ビス(メタクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、エビクロヒドリン変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドR-167、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドHXシリーズなどのアルキル型(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エビクロヒドリン変性エチレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-811、エビクロヒドリン変性ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-851、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エビクロヒドリン変性プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-911などのアルキレングリコール型(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドR-604、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：サートマーSR-454、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：日本化薬製TPA-310、エビクロヒドリン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：長瀬産業DA(M)-321などのトリメチロールプロパン型(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、

10 【0016】次に、多官能型として、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、ビス(メタクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、エビクロヒドリン変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドR-167、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドHXシリーズなどのアルキル型(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エビクロヒドリン変性エチレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-811、エビクロヒドリン変性ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-851、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エビクロヒドリン変性プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート：長瀬産業デナコールDA(M)-911などのアルキレングリコール型(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート：日本化薬製カヤラッドR-604、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：サートマーSR-454、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：日本化薬製TPA-310、エビクロヒドリン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート：長瀬産業DA(M)-321などのトリメチロールプロパン型(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

(メタ) アクリレート、シクロヘキシルジチオ(メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジチオ(メタ) アクリレートなどの脂環式チオ(メタ) アクリレート、トリス(チオアクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス(チオメタクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(チオアクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(チオメタクリロキシエチル) イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型チオ(メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良い。

【0019】また、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)として、開環シグマ結合開裂を経て重合する付加重合可能な化合物も挙げられる。このような化合物は、K. J. IvinおよびT. Saegusa編、Elsevier, New York, 1984年中の、第1章“General Thermodynamics and Mechanistic Aspects of Ring-Opening Polymerization”第1頁〜第82頁、および第2章“Ring Opening Polymerization via Carbon-Carbon Sigma bond Cleavage”第83頁〜第119頁、W. J. BaileyらのJ. Macromol. Sci.-Chem., A21巻、第1611頁〜第1639頁、1984年、およびI. ChoおよびK.-D. AhnのJ. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 第15巻、第751頁〜第753頁、1977年に記載されている。具体例としては、ビニルシクロプロパン、例えば1,1-ジシアノ-2-ビニルシクロプロパン、1,1-ジクロロ-2-ビニルシクロプロパン、ジエチル-2-ビニルシクロプロパン-1,1-ジカルボキシレート(EVCD)、エチル-1-アセチル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート(EAVC)、エチル-1-ベンゾイル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート(EBVC)などが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良いし、前記(メタ) アクリル化合物あるいはビニル化合物と混合して用いても良い。

【0020】次に、本発明で使用される、光重合開始剤系(C)について説明する。このような光重合開始剤系としては、紫外から近赤外に渡る波長領域において吸収を有する増感剤(イ)の少なくとも1種と、活性放射線に露光された増感剤(イ)との相互作用によって、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の重合を誘起する活性種を発生する開始剤(ロ)の少なくとも1種との混合系、あるいは増感剤と開始剤がイオン結合または共有結合で一体化された化合物系を挙げることができる。

【0021】増感剤(イ)の具体例としては、例えばカ

ルコン誘導体やジベンザルアセトン誘導体などに代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノンなどの代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、チオケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、ケトシアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体、スチリル誘導体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクワリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラナフトボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラアザボルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体、ピラン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他には、さらに大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤、米国特許3,652,275、米国特許4,162,162、米国特許4,268,667、米国特許4,351,893、米国特許4,454,218、米国特許4,535,052、特開平2-85858、特開平2-216154、特開平5-27436に記載の不飽和ケトン系増感剤など、放射線の波長に吸収がある化合物が挙げられる。これらの増感剤(イ)は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。また、これらの増感剤(イ)のうち、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体あるいはオキソノール誘導体のごときアニオン性染料の場合は、アリールジアゾニウムカチオン、ジアリールヨードニウムカチオン、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホキソニウムカチオン、アルキルアリールフェナシルスルホニウムカチオン、アルキルアリールフェナシルスルホキソニウムカチオン、ジアリールフェナシルスルホニウムカチオンあるいはジアリールフェナシルスルホキソニウムカチオンなどのオニウムカチオンがイオン結合した化合物であっても良く、また、一方、シアニン誘導体、アズレニウム誘導体、ビリリウム誘導体あるいはチオビリリウム誘導体のごときカチオン性染料の場合は、トリアリールアルキルホウ素アニオンなどのホウ酸アニオンがイオン結合した化合物でも良い。

【0022】次に開始剤(ロ)としては、以下に示す化合物が例示できる。例えば、2, 3-ボルナンジオン(カンファーキノン)、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロ-3, 4-フラン酸(イミダゾールトリオン)などの環状シス- α -ジカルボニル化合物、ベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラーズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化

物、アリールジアゾニウムなどのジアゾニウム塩、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサンテン、2, 4-ジエチルチオキサンテンなどのキサンテン類、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩、トリフェニルアルキルホウ酸塩、金属アレーン錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソオキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどがあげられる。これらの光重合開始剤系(C)は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。

【0023】好ましい光重合開始剤としては、英国特許1388492号および特開昭53-133428号公報記載のトリス(トリクロロメチル)-2, 4, 6-トリアジンなどの2, 4, 6-置換トリアジン化合物、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報記載の3, 3'-4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの有機過酸化物、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号および「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の鉄アレーン錯体、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(p-トリル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジルー4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩、テトラフェニルオキソスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのオキソスルホニウム塩、特開平3-704号公報記載のジフェニルヨードニウム(n-ブチル)トリフェニルボレートなどのヨードニウム有機ホウ素錯体、特願平5-255347号記載のジフェニルフェナシルスルホニウム(n-ブチル)トリフェニルボレート、特開平5-213861号記載のジメチルフェナシルスルホニウム(n-ブチル)トリフェニルボレートなどのスルホニウム有機ホウ素錯体、「オルガノメタリッ

クス(Organometallics)」、第8巻、第2737頁(1989年)記載の鉄アレーン有機ホウ素錯体などが挙げられる。

【0024】次に、本発明において連鎖移動剤(D)はホログラムの回折効率を高めるために有効である。好ましい連鎖移動剤としてはチオール類であり、例えば、2-メルカプトベンツオキサゾール、2-メルカプトベンツチアゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール、4, 4-チオビスベンゼンチオール、p-プロモベンゼンチオール、チオシアヌル酸、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、p-トリエンチオールなど、また、USP第4414312号と特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、USP第3558322号と特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシビリジンチオン類などもあげられる。連鎖移動剤の使用量は、ポリシロキサン化合物(A)100重量部に対して1.0~30重量部が好ましい。

【0025】次に、本発明のホログラム記録用感光性組成物には、ホログラム製造後に記録層をより強固に定着する目的のために架橋剤を使用することが可能である。ここでいう架橋剤は、ポリシロキサン化合物が、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基などの反応性基を有する時、架橋のために用いることができるものであり、反応性基の種類によって多価アルコール類、アミン類、アミド類、多官能カルボン酸類、酸無水物、イソシアネート類、エポキシ類などから選択することができる。具体的な化合物としては、山下晋三他編「架橋剤ハンドブック」(1981年、大成社)、日本接着協会編「接着ハンドブック」(1980年、日刊工業新聞社)などに記載されている化合物を挙げることができる。これらの架橋剤は、前記反応性基を持つシロキサン結合を有する高分子化合物100重量部に対して0.001から20重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0026】また、本発明のホログラム記録用感光性組成物には保存時の重合を防止する目的で熱重合禁止剤を添加することが可能である。具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげることができ、これらの熱重合禁止剤は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物100重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0027】本発明のホログラム記録用感光性組成物には、さらに目的に応じて、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、ハレーション防止剤、可塑剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等と混合して使用しても良い。

【0028】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物は、ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)、光重合開始剤系(C)を、任意の割合で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液を、基材上に感光膜として形成してホログラム記録媒体として使用することが可能である。

【0029】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物中で、ポリシロキサン化合物(A)が組成物中に占める量は、高回折効率、高解像度、高透明性を有するホログラムを製造するためには、10~90重量%、好ましくは、30~70重量%である。重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)の使用量は、ポリシロキサン化合物(A)100重量部に対し10~500重量部、好ましくは30~300重量部である。上記範囲を逸脱すると高い回折効率の維持および感度特性の向上が困難となるので好ましくない。

【0030】本発明のホログラム記録用感光性組成物で使用される光重合開始剤系のうち増感剤(I)は、ポリシロキサン化合物(A)100重量部に対し、0.001~30重量部、好ましくは、0.1~5重量部の範囲で使用される。使用量は、感光層膜厚と、該膜厚の光学密度によって制限を受ける。即ち、光学密度が2を越さない範囲で使用する事が好ましい。また、開始剤(II)は、ポリシロキサン化合物(A)100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部の範囲で使用される。

【0031】上記のような組成比のホログラム記録用感光性組成物を適当な溶媒に溶解させ、これを基材上に皮膜状に塗布してホログラム記録媒体として用いる。塗布される厚みは、乾燥後の膜厚として1μmから100μmにすることが好ましく、5μmから50μmの範囲がより好ましいが、その厚みは、回折効率あるいは再生光半値幅など要求されるホログラム特性と屈折率変調度(Δn)との関係、あるいは、製造されるホログラムが反射型ホログラムか透過型ホログラムかの何れかによって、最適な厚みに設定する必要がある。その理論的根拠については、H. Kogelnik著のBell. Syst. Tech. J., 第48巻, 第2909頁(1969年)にて記載されている。

【0032】基材としてはガラス板、ポリメチルメタクリレート板、ポリカーボネートフィルム、三酢酸セルロースフィルムまたはポリエステルフィルムなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンあるいはセロファンフィルムなどの保護膜をさらに設けて使用することができる。保護膜の形成の方法としては、溶液状態での塗布、静電的な密着、押し出し機を使った積層、あるいは予め粘着剤を該保護膜に塗布したフィルムを貼り合わせる事によって、該ホログラム記録媒体上に積層することができる。このよう

に、ホログラム記録媒体が2つの基材に挟まれて使用される場合は、少なくとも一方は光学的に透明であることが要求される。

【0033】次に、本発明のホログラム記録媒体を使用したホログラムの製造方法について説明する。すなわち、前記した方法によって作成したホログラム記録媒体を、例えば第1図に示した反射型ホログラム撮影用の光学系、第2図に示した透過型ホログラムの光学系にて2光束干渉露光をする。また、第3図に示した様な1光束による反射型ホログラム撮影用の光学系(いわゆるデニシウク方式)による干渉露光も可能である。本発明におけるホログラム記録用感光性組成物は、このような唯一のホログラム露光によってホログラムの製造を完了させることが可能であるが、該ホログラム露光のみでは未反応であった、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)の重合をさらに促進するために、加熱あるいは(および)全面露光処理を施すことも可能である。このような処理を行っても、ホログラム特性を損なうことはない。加熱処理用の熱源としては、一般的には熱循環式オープンあるいは加熱ロールが好適に用いられるが、これに限定されるものではない。加熱処理温度に特に限定はないが、使用した基材の耐熱性、本発明におけるホログラム記録用感光性組成物中のシロキサン結合を有する高分子化合物(A)および重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)の耐熱性を考慮して、好適な温度条件を選択する必要がある。通常は、40℃から150℃の間が好ましい。また、全面露光に使用する光源としては、干渉露光に使用したレーザー光の他、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプなどの可視光および(または)紫外光を用いる。

【0034】

【作用】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物は、ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)、光重合開始剤系(C)からなることを特徴とする。該組成物を基材上に膜として形成して得られるホログラム記録媒体を使って、第1図に示したようなコヒーレント性の高いレーザー光源の干渉露光によって、干渉パターンが該記録媒体中に形成される。その時、干渉作用の強い部位においては、光の作用によって、該光重合開始剤系からフリーラジカルが発生し(開始剤の選択によってはルイス酸も同時に発生する)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)の重合反応が誘起される。一方、干渉作用の低い部位では、このような重合反応は誘起されず、両部位では、重合反応に伴う体積収縮によって生じる密度勾配が形成される。また、干渉作用の強い部位には、未反応のエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が拡散移動によって集合するため、さらに密度が上がり、干渉作用の低い部位との屈折率差が拡大するこ

となり、屈折率変調によるホログラムが形成される。一方、本発明で使用するポリシロキサン化合物は低い屈折率を有するため、エチレン性不飽和結合を有する化合物(B)との屈折率差を大きくとることができ、さらに屈折率変調効果を向上させることが可能となり、0.005以上の屈折率変調を示す組合わせの時、その効果が顕著になったものと解釈される。

【0035】さらにホログラム露光後、光または熱による後処理工程を加えることにより、未反応であったエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)の重合、拡散が促進され、化学的に安定な、かつ経時変化のないホログラムが製造される。また、この後処理工程によって、残存していた光重合開始剤系(C)の増感剤が効果的に消色され、ホログラムの透明性を向上させることになる。

【0036】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

【0037】実施例1

ポリシロキサン化合物(A)としてエポキシ基とポリアルキレングリコール基を有するジメチルポリシロキサン(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF8421、屈折率=1.44)を100重量部、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)としてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社油脂社製、商品名DPE-6A、屈折率=1.49)を100重量部、光重合開始剤系(C)の増感剤(イ)としてシクロペンタノン-2,5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メチレン}(DEAW)を0.5重量部、開始剤(ロ)としてジフェニルヨードニウムヘキサフオロオフロフェート(DPI)を5重量部、溶媒としてメチルエチルケトン(MEK)を200重量部からなる感光液を調製した。

【0038】この感光液を、100×125×3mmのガラス板上に、5ミルアプリケーターを用いて塗布し、60℃のオープン中で10分間乾燥し、ホログラム記録媒体を作成した。乾燥後の感光層の膜厚は15μmであった。これにさらに保護層として、ポリエチレンテレフタレートフィルムを感光層側に貼合わせた。このホログラム記録媒体に、図1に示すホログラム作成用光学系を用いて、Arイオンレーザーの514.5nm光を二光束干渉により、露光量30mJ/cm²でホログラム露光を行った。ホログラム露光を実施した後、更に二光束

の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光量に晒し、その後100℃オープン中に1時間放置した。

【0039】回折効率は、日本分光工業(株)製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表2に、得られたホログラムの回折効率および屈折率変調度ならびにブレイバック波長の結果を示した。

【0040】実施例2

実施例1の組成物に、さらに連鎖移動触媒として2-メルカプトベンズオキサゾール(MBO)を10重量部含むホログラム記録媒体を用いて、実施例1と同様の操作でホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0041】実施例3~4

実施例2と同様に、SF8421のかわりに、表1に示したポリシロキサン化合物(A)を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0042】実施例5~10

実施例2と同様に、SF8421のかわりに、表1に示したポリシロキサン化合物の混合物を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0043】実施例11~17

実施例2と同様に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社油脂社製、商品名DPE-6A)のかわりに、表3に示したエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表3に示す。

【0044】実施例18~27

実施例2と同様な方法で、シクロペンタノン-2,5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メチレン}(DEAW)とジフェニルヨードニウムヘキサフオロオフロフェート(DPI)からなる光重合開始剤系のかわりに、表4に示した開始剤系にかえたホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成した。結果を表5に示す。

【0045】

【表1】

実施例	重合化合物 (重量部)	イチレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
1	SF8421 (100)	DPE-6A (100)		DEAW (0.5)	DPI (5)
2	SF8421 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
3	SF8427 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
4	SH3749 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
5	SF8421+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
6	SF8421+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
7	SF8421+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
8	SH3749+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
9	SH3749+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
10	SH3749+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)

DPE-6A : ジ・ヘンタエリスリトール・ヘキサアクリレート

【0046】

* * 【表2】

実施例	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	ブレイク波長 (nm)
1	30	15	50	0.68	510
2	30	15	80	1.11	510
3	30	15	80	1.11	510
4	30	15	70	0.93	510
5	30	15	80	1.11	510
6	30	15	60	0.80	510
7	30	15	80	0.80	510
8	30	15	80	1.11	510
9	30	15	80	0.80	510
10	30	15	80	0.80	510

【0047】

* * 【表3】

実施例	イチレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変動度 (×100)	ブレイク波長 (nm)
11	TMPTA (100)	30	15	60	0.80	510
12	PETA (100)	30	15	80	0.80	510
13	DPCA-30 (100)	40	15	70	0.93	510
14	DCPA (100)	50	15	60	0.80	515
15	S-PETA (100)	30	15	65	0.86	510
16	S-DCPA (100)	50	15	65	0.86	515
17	DPE-6A+POEA (90 + 10)	30	15	85	1.24	510

TMPTA : トリメチロール・ヘンタリトリアクリレート
PETA : ヘンタエリスリトール・トリアクリレート
DPCA-30 : カブ・ロラクソン変性ジ・ヘンタエリスリトール・トリアクリレート
DCPA : ジ・メチロール・トリシクロヘキサン・アクリレート
POEA : フェノキシエチルアクリレート
S-PETA : ヘンタエリスリトール・トリチオアクリレート
S-DCPA : ジ・メチロール・トリシクロヘキサン・チオアクリレート

【0048】

【表4】

実施例	光重合開始剤系 (C) 増感剤 (イ) / 開始剤 (ロ)	添加量 (重量部) (イ) / (ロ)
18	KCD / DPI	0.5 / 5
19	KCD / SB	0.5 / 5
20	KCD / TCT	0.5 / 5
21	KCD / BTBTB	0.5 / 5
22	DEAW / SB	0.5 / 5
23	DEAW / TCT	0.5 / 5
24	DEAW / BTBTB	0.5 / 5
25	CyD / SB	0.5 / 5
26	PyD / SB	0.5 / 5
27	TPyD / SB	0.5 / 5

KCD : 3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)
 CyD : 1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-イント-カルボニルシアニン ヘキサフルオロフォスフェート
 PyD : 4-(p-7'トキシフェニル)-2,6-ビス(p-メトキシフェニル)ピリリウム ヘキサフルオロフォスフェート
 TPyD : 4-(p-7'トキシフェニル)-2,6-ビス(p-メトキシフェニル)チアピリリウム ヘキサフルオロフォスフェート
 SB : ジ'メチルフェナシルスルフォニウム プ'チルトリフェニルネレート
 TCT : 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン
 BTBTB : 3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジ'オキシカルボニル)ヘンソリフェノン

【0049】

* * 【表5】

実施例	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	7'レイバ'ック波長 (nm)
18	25	15	80	510
19	20	15	80	510
20	30	15	80	510
21	35	15	80	510
22	30	15	80	510
23	30	15	80	510
24	40	15	80	510
25	30	15	80	510
26	20	15	80	510
27	15	15	80	510

【0050】

【発明の効果】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録用媒体、およびそれを用いたホログラムの製造方法を用いることにより、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、高解像度、高回折効率、高透明性を与え、且つ耐光性に優れた体積位相型ホログラムが簡単に製造される。

【0051】

【図面の簡単な説明】

【図1】反射型ホログラム作成用二光束露光装置のプロック図を示す。

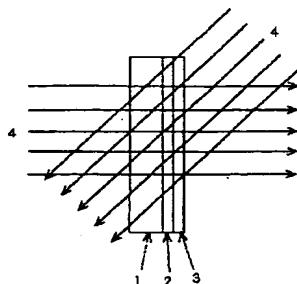
※【図2】透過型ホログラム作成用二光束露光装置のプロック図を示す。

【図3】反射型ホログラム作成用一光束露光装置のプロック図を示す。

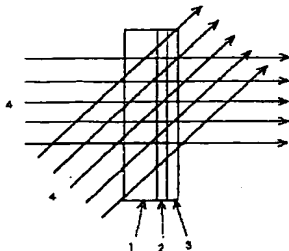
【符号の説明】

- 1 : 基材 (ガラス板)
 2 : ホログラム記録用感光層
 3 : 保護フィルム (ポリエステルフィルム)
 4 : スペーシャルフィルターを通して得られるコリメートされたレーザー光
 5 : 反射ミラー (またはマスターホログラム)

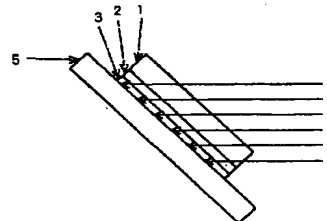
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/075		G 0 3 F	7/075
G 0 3 H	1/04		G 0 3 H	1/04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.